

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 10 月 10 日 (10.10.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/192080 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 27/22 (2006.01) *C07C 1/04* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/092189
- (22) 国际申请日: 2018 年 6 月 21 日 (21.06.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810283708.0 2018 年 4 月 2 日 (02.04.2018) CN
- (71) 申请人: 国家能源投资集团有限责任公司 (CHINA ENERGY INVESTMENT CORPORATION LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区安定门西滨河路 22 号, Beijing 100011 (CN)。北京低碳清洁能源研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF CLEAN-AND-LOW-CARBON ENERGY) [CN/CN]; 中国北京市昌

平区未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。

- (72) 发明人: 王鹏(WANG, Peng); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。吕毅军(LV, Yijun); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。张魁(ZHANG, Kui); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。蒋复国(JIANG, Fuguo); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。门卓武(MEN, Zhuowu); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。王涛(WANG, Tao); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。孙琦(SUN, Qi); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。缪平(MIAO, Ping); 中国北京市未来科技城神华低碳 001 信箱, Beijing 102209 (CN)。

(54) **Title:** PURE-PHASE ϵ/ϵ' IRON CARBIDE CATALYST FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS REACTION, PREPARATION METHOD THEREFOR AND FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS METHOD

(54) 发明名称: 用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂及其制备方法和费托合成的方法

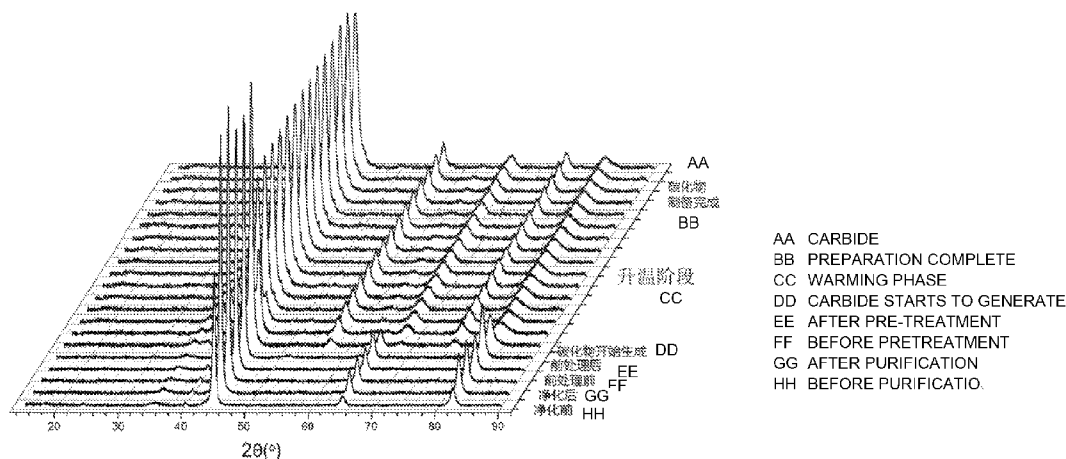


图 4

(57) **Abstract:** A pure-phase ϵ/ϵ' iron carbide catalyst for Fischer-Tropsch synthesis reaction, a preparation method therefor and a Fischer-Tropsch synthesis method, the preparation method comprising the following steps: (1) purifying the surfaces of nanometer iron powder or a nano-powder iron compound of the nanometer iron powder obtained by means of in-situ reduction and H_2 at 250-510 ° C; (2) performing pretreatment on the material obtained in step (1) together with H_2 and CO at 80-180 ° C, the molar ratio of H_2 to CO being 1.2-2.8: 1; and (3) preparing a carbide by using the material obtained in step (2) along with H_2 and CO at 180-280 ° C, the molar ratio of the H_2 to CO being 1.0-3.0: 1. The described preparation method has the advantages of raw materials that are easy to obtain and simple operation steps and may prepare a 100% pure-phase ϵ/ϵ' iron carbide catalyst, which has low CO_2 and CH_4 selectivity and highly effective product selectivity.

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUNPING&PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂及其制备方法和费托合成的方法, 制备方法包括以下步骤: (1)将纳米铁粉或能够通过原位还原得到纳米铁粉的纳米粉体铁化合物与 H_2 在温度为250-510℃下进行表面净化处理; (2)将步骤(1)得到的物料与 H_2 、CO在温度为80-180℃下进行前处理, H_2 与CO的摩尔比为1.2-2.8:1; (3)将步骤(2)得到的物料与 H_2 、CO在温度为180-280℃下进行碳化物制备, H_2 与CO的摩尔比为1.0-3.0:1。该制备方法的原料简便易得, 操作步骤简便, 可以制备出100%纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂, 该催化剂具有较低的 CO_2 和 CH_4 选择性以及较高的有效产物选择性。

用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂及其制备方法和费托合成的方法

技术领域

5 本发明涉及费托合成反应催化剂领域，具体涉及一种用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂及其制备方法和费托合成的方法。

背景技术

我国一次能源结构的特点是富煤、缺油、少气，随着经济发展石油对外依存度不断攀升，2015 年达到 61%，严重影响着我国的能源安全。费托合成是近年来愈发重要的能源转化途径，它可将一氧化碳与 H_2 的合成气转化为液态燃料与化学品。近年，由于费托合成的煤间接液化技术可实现煤的清洁利用，并部分解决石油对外依存的问题，成为我国替代石油和煤炭清洁化利用的首选技术之一。经过多年努力，我国已实现 16 万吨/年铁基煤间接液化技术工业示范，兖矿 100 万吨/年、神华宁煤 400 万吨/年铁基煤间接液化厂在试运行。

费托合成的反应方程式如下：



20 除烷烃和烯烃外，工业费托合成还会产生副产物二氧化碳 (CO_2) 和甲烷 (CH_4)。费托合成反应的机理复杂，步骤繁多，诸如 CO 解离、碳 (C) 加氢、 CH_x 链增长，以及导致烃产物脱附与氧 (O) 移除的加氢与脱氢反应。从实际应用的角度来看，改进费托合成催化剂的主要目的是提高目标产品的选择性，降低副产物的选择性以及增加催化剂稳定性，提高催化剂寿命。

25 铁是用于制造费托合成催化剂中最便宜的过渡金属。铁基费托合成催

化剂的活性相通常被认为是铁碳化物。传统铁基催化剂具有很高的水煤气变换 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) 活性, 因此传统铁基催化剂通常会有较高的副产物 CO_2 选择性, 通常占有转化原料一氧化碳的 25%-45%。这成为费托合成反应铁基催化剂的主要缺点之一。

5 合成铁基费托合成催化剂的活性相——纯相的碳化铁难度很高。铁基催化剂的活性相的变化非常复杂, 这导致其活性相本质和铁基催化剂的费托合成反应机理存在着相当大的争论。在费托合成反应条件下观察到的不同的碳化物包括 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 、 $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 、 Fe_7C_3 、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 与 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 。2010 年发表在顶级期刊 Journal of the American Chemical Society (JACS) 上的文章
10 《Stability and reactivity of $\epsilon\text{-}\chi\text{-}\theta$ iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: Controlling μ_{C} 》中对各种碳化铁的生成条件做了十分系统的计算与实验, 如图 1 所示, 碳化铁相变的发生 ($\epsilon\text{-}\chi\text{-}\theta$ 相变) 依赖于根据温度和 H_2/CO 比例。具体地说, 高温低碳化学势 (μ_{C}), 即高 H_2/CO 比例通常导致 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 的优先形成; 相反地, 高 μ_{C} (低 H_2/CO 比例) 和中等温度
15 ($\sim 250^\circ\text{C}$) 则导向 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 的形成; ϵ -碳化物则是优先在较低温度、更高的碳化学势 μ_{C} 下形成。

该文章的主要观点如图 1 所示, 文章中采用了 Fe_2O_3 作为起始的前驱体, 在费托合成反应气氛下做了一系列实验, 并以 XRD 和同步辐射原位 XAS 测试其相变。在较高的碳化学势 μ_{C} 下, ϵ/ϵ' 碳化铁需在温和条件 $\sim 200^\circ\text{C}$ 生成
20 及稳定存在, 而当接近于 250°C 时, 则会转化为热力学稳定的 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 。在工业费托合成生产中, 铁基费托合成温度为 $235\text{-}265^\circ\text{C}$, 这是为了使副产的蒸汽饱和蒸气压提高, 得到高品质蒸汽, 提高经济效益。换言之, 这篇权威性的文章表明, 由于 ϵ/ϵ' 碳化铁在 200°C 以上不稳定, 因此无法作为适用于现代费托合成工业的催化剂使用。

25 在 2015 发表在《Nature》子刊《Nature communication》的文章《Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable

Fischer-Tropsch catalysts》对碳化物做了合成尝试，并成功合成了 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 。这是一种可以适用于现代费托合成工业温度的催化剂，然而其 CO_2 选择性高达 46%，这意味着其 CO 的利用效率理论最高值仅为 54%，效率较低。

5 CN104399501A 提供了一种适用于低温费托合成反应的 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 的纳米颗粒制备方法，其起始的前驱体为骨架铁，反应体系为聚乙二醇溶剂的间歇性非连续反应。这种催化剂的 CO_2 选择性为 18.9%， CH_4 的选择性为 17.3%，其缺点为只能应用于 200°C 以下低温，反应无法连续完成。这意味该催化剂不适用于现代费托合成工业条件下的连续生产。

上述技术中，均存在着制备工艺复杂，原料较为昂贵，催化剂稳定性
10 不佳，以及 CO_2 或 CH_4 副产物选择性过高的问题。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的上述技术问题，提供一种用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂及其制备方法和费托合成的方法。

15 为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂的制备方法，其中，该制备方法包括以下步骤：

（1）将纳米铁粉或能够通过原位还原得到纳米铁粉的纳米粉体铁化合物与 H_2 在温度为 $250\text{-}510^\circ\text{C}$ 下进行表面净化处理；

20 （2）将步骤（1）得到的物料与 H_2 、CO 在温度为 $80\text{-}180^\circ\text{C}$ 下进行前处理， H_2 与 CO 的摩尔比为 1.2-2.8：1；

（3）将步骤（2）得到的物料与 H_2 、CO 在温度为 $180\text{-}280^\circ\text{C}$ 下进行碳化物制备， H_2 与 CO 的摩尔比为 1.0-3.0：1。

本发明第二方面提供由本发明的制备方法得到的用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂。

25 本发明第三方面提供一种费托合成的方法，包括：在费托合成反应条件下，将合成原料气与催化剂接触，其中，所述催化剂为本发明所述的用

于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂。

本发明具有以下技术效果：

(1) 所需原料简便易得、成本低廉：主要原料铁源仅为普通市售纳米铁粉，也可以是普通市售的可在费托合成反应器内还原生成纳米铁的纳米氧化铁 (Fe_2O_3) 粉、纳米磁铁矿 (Fe_3O_4) 粉、纳米针铁矿粉、纳米铁水合物粉等纳米粉体铁化合物；合成活性相碳化物时，仅利用反应体系的原有反应气 (CO 与 H_2) 即可，不涉及任何其它无机或有机物反应原料，与现有文献技术相比大大简化；

(2) 操作步骤简便，优选的实施方式中，催化剂制备与费托合成共用同一个反应器，因此，无需任何额外的活性相碳化物制备反应装置；制备的整个过程，仅需前体表面净化、前处理、碳化物制备三步，可在同一反应器内原位实现活性相的制备与合成反应。

(3) 本发明可以制备出 100% 纯度的活性相 ϵ/ϵ' 碳化铁，该 100% 纯度的活性相 ϵ/ϵ' 碳化铁适用于高温高压（例如，235-250℃ 的温度、2.3-2.5MPa 的压力， $\text{H}_2/\text{CO}=1.5-2.0$ 的高碳化学势 μ_{C} ）连续反应器，反应稳定性极高，打破了传统文献理论“在较高的碳化学势 μ_{C} 下， ϵ/ϵ' 碳化铁须在低于 200℃ 的温和条件方有可能稳定存在”的理论技术壁垒，其可实现稳定温度达 250℃，且 CO_2 选择性极低：在工业费托合成反应条件下，可使用高压连续反应器保持连续稳定反应 400h 以上，其 CO_2 选择性在 8% 以下（优选情况下可以达到 5% 或以下）；同时，副产物 CH_4 的选择性也保持在 14% 以下（优选情况下可以达到 11% 以下），有效产物选择性可达到 78% 以上（优选情况下可以达到 84% 以上），十分适用于现代煤化工费托合成大工业高效产出油蜡产品使用。

附图说明

图 1 是现有技术中的碳化铁相互转化关系图；

图 2 是实施例 1 中的前驱体 1 的扫描透射电子显微镜 STEM 图；

图 3 是实施例 1 中的前驱体 1 的高分辨透射电子显微镜 HRTEM 图；

图 4 是实施例 1 的 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂制备过程的原位 XRD 图；

图 5 是实施例 1 得到的 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂的原位 XRD 图；

5 图 6 是实施例 1 的 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂制备过程的原位穆斯堡尔谱图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，
这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，
10 各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的
点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围
应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供了一种用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂的制备方法，其中，该制备方法包括以下步骤：

15 (1) 将纳米铁粉或能够通过原位还原得到纳米铁粉的纳米粉体铁化合物与 H_2 在温度为 250-510℃ 下进行表面净化处理；

(2) 将步骤 (1) 得到的物料与 H_2 、CO 在温度为 80-180℃ 下进行前处理， H_2 与 CO 的摩尔比为 1.2-2.8: 1；

20 (3) 将步骤 (2) 得到的物料与 H_2 、CO 在温度为 180-280℃ 下进行碳化物制备， H_2 与 CO 的摩尔比为 1.0-3.0: 1。

本发明的制备方法中，所用原料简单易得、成本低廉，其中，所述纳米铁粉可以为本领域的常规选择，可以为普通市售品，所述纳米铁粉的平均晶粒直径优选为 4-30nm，进一步优选为 10-27nm；所述纳米粉体铁化合物可以为本领域的常规选择，可以为普通市售品，例如，所述纳米粉体铁
25 化合物可以为纳米氧化铁粉、纳米磁铁矿粉、纳米针铁矿粉和纳米铁水合氧化物粉中的至少一种。

本发明中，如果步骤（1）中的原料为纳米铁粉，步骤（1）可以起到对纳米铁粉进行表面净化处理的作用；如果步骤（1）中的原料为能够通过原位还原得到纳米铁粉的纳米粉体铁化合物，步骤（1）可以同时起到将纳米粉体铁化合物原位生成纳米铁粉以及对生成的纳米铁粉进行表面净化处理的作用。

本发明中，步骤（1）中的 H_2 可以以 H_2 流的形式通入反应体系中，同时，通过控制 H_2 流的压力来控制表面净化处理的压力，优选地，步骤（1）中，所述表面净化处理的压力为 0.1-15 大气压，优选为 0.2-2.5 大气压，时间为 0.5-8h，优选为 1-7h。

本发明中，所述 H_2 的用量可以根据待处理的原料的量进行选择，优选地，步骤（1）中，所述 H_2 的气速为 500-20000mL/h/g，更优选为 2500-15000mL/h/g。

本发明中，步骤（2）中的 H_2 和 CO 可以以 (H_2+CO) 混合气流的形式通入反应体系中，同时，通过控制 (H_2+CO) 混合气流的压力来控制前处理过程的压力，优选地，步骤（2）中，所述前处理的压力为 0.05-7 大气压，更优选为 0.05-2.5 大气压，时间为 15-90min，更优选为 25-75min。

本发明中，优选地，步骤（2）中，所述 H_2 与 CO 的总气速为 200-8000mL/h/g，更优选为 1000-6500mL/h/g。

本发明中，步骤（3）中的 H_2 和 CO 可以以 (H_2+CO) 混合气流的形式通入反应体系中，同时，通过控制 (H_2+CO) 混合气流的压力来控制碳化物制备过程的压力，优选地，步骤（3）中，所述碳化物制备的压力为 0.09-10 大气压，优选为 0.15-3 大气压，时间为 0.5-10h，优选为 1.5-8h；

本发明中，优选地，步骤（3）中，所述 H_2 与 CO 的总气速为 200-20000mL/h/g，更优选为 4000-15000mL/h/g。

本发明中，优选地，步骤（2）中的 H_2 与 CO 的摩尔比大于步骤（3）中的 H_2 与 CO 的摩尔比。

本发明中，在无特殊说明的情况下，“mL/h/g”是指相对于每克原料，每小时的进气体积。

根据本发明的一种优选实施方式，所述制备方法还包括：将所述前处理后的体系温度以 0.2-5°C/min 的升温速率升温至 180-280°C。在该优选实施方式中，得到的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂在费托合成反应中可以具体更好的有效产物选择性。进一步优选地，将所述前处理后的体系温度以 0.2-2.5°C/min 的升温速率升温至 200-270°C。

根据本发明的一种优选实施方式，所述表面净化处理、前处理和碳化物制备的过程在费托合成反应器中进行。在该优选实施方式中，催化剂制备与费托合成共用同一个反应器，因此，催化剂制备过程中的 H_2 和 CO 原料可以为费托合成反应体系的原有原料，并且，无需任何额外的活性相碳化物制备反应装置；制备的整个过程可在同一反应器内原位实现活性相的制备与合成反应，操作步骤更加简便。

本发明第二方面提供了本发明的制备方法得到的用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂。所述纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂为 100% 纯相的活性相 ϵ/ϵ' 碳化铁。

本发明第三方面提供了一种费托合成的方法，包括：在费托合成反应条件下，将合成原料气与催化剂接触，其中，所述催化剂为本发明第二方面所述的用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂。

采用本发明的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂作为费托合成的催化剂，其可以在高温高压下进行费托合成反应，例如，所述费托合成反应条件包括：温度为 235-250°C，压力为 2.3-2.5MPa。

本发明中，在未作特殊说明的情况下，所述压力指的是绝对压力。

本发明中，优选地，所述费托合成反应在高温高压连续反应器中进行。本发明的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂可以实现费托合成反应在高温高压连续反应器中保持连续稳定反应 400h 以上。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例和对比例中，为方便对比，所有原料均来自同一公司，实际操作时并不限于此一家公司原料。

5

实施例 1

该实施例用于说明本发明的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂及其制备方法。

(1) 称取 1.00g 平均晶粒直径范围在 $21 \pm 6\text{nm}$ 的纳米铁粉（购自 alfa 试剂公司，CAS 号 7439-89-6），此纳米铁粉命名为前驱体 1；

10 (2) 将上述前驱体 1 放入管式费托合成反应器，在温度 250°C 下，通入气速 2500mL/h/g 、压力为 2.5 大气压的 H_2 流，反应 7h；

(3) 将反应器内温度降至 180°C ，同时将 H_2 流切换为摩尔比 $\text{H}_2/\text{CO}=1.2$ 、气速为 6500mL/h/g 、总压力为 0.05 大气压的 (H_2+CO) 气流，前处理反应 75min；

15 (4) 将反应器内气流切换为摩尔比 $\text{H}_2/\text{CO}=1.0$ 、气速为 4000mL/h/g 、总压力为 3 大气压的 (H_2+CO) 气流，同时以 $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率稳定升温至 200°C ，保持 1.5h。得到纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂，记为 A1。

对该实施例进行以下测试：

20 1) 对前驱体 1 进行扫描透射电子显微镜 (STEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 测试，其结果分别如图 2 与图 3 所示。

2) 采取原位 XRD 检测技术，即上述催化剂制备过程中同时使用 X 射线衍射仪（购自 Rigaku 公司，型号为 D/max-2600/PC）对物料的晶相变化做监测，结果如图 4-5 所示。

其中，由图 4 可以清楚得看到由纳米铁粉至目标碳化物的变化过程；

25 由图 5 可以看出，得到的目标产物 ϵ/ϵ' 碳化铁结晶度好，很好地对应了 ϵ/ϵ' 碳化铁的所有特征峰，纯度极高，无任何其它杂质。

3) 采取原位穆斯堡尔谱检测技术, 即上述催化剂制备过程中同时使用原位穆斯堡尔谱 (Transmission ^{57}Fe , ^{57}Co (Rh) 源正弦速度谱仪, 下同) 对物料的成分变化做监测, 并且对目标产物活性相 ϵ/ϵ' 碳化铁做了在反应气中添加 250°C 饱和蒸气压水蒸气的处理 (高温水汽处理), 模拟工业化条件长周期运转后的情况。通过原位穆斯堡尔谱监测可以清楚地看到, 由纳米铁粉至目标碳化物的变化过程以及经过高温水汽处理来模拟工业化条件长周期运转后的情况。具体结果见图 6 和表 1。

其中, 图 6 可以清楚地看到由纳米铁粉至目标碳化物的变化过程以及经过高温水汽处理的过程。

表 1 统计了物相转化的具体数据, 由表 1 可以看出, 实施例 1 制备得到的目标产物中活性相 ϵ/ϵ' 碳化铁的纯度为 100%, 经过模拟工业化条件长周期运转后, 其纯度依然为 100%。这说明本发明的方法可以制备出 100% 纯度的目标产物活性相 ϵ/ϵ' 碳化铁, 同时按照本发明的制备方法得到的 ϵ/ϵ' 碳化铁能在高温 250°C 稳定存在, 进一步地, 即使经过模拟工业高温高压水蒸气侵蚀, 该 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂依然保持着 100% 的纯度。

表 1

处理条件	物相	物相摩尔含量
净化后的原料	Fe^0	83%
	Fe^{3+}	17%
前处理后的原料	$\epsilon'-\text{Fe}_{2.2}\text{C}/\epsilon-\text{Fe}_2\text{C}$	100%
生成的产物 ϵ/ϵ' 碳化铁	$\epsilon'-\text{Fe}_{2.2}\text{C}/\epsilon-\text{Fe}_2\text{C}$	100%
模拟工业化条件长周期运转后	$\epsilon'-\text{Fe}_{2.2}\text{C}/\epsilon-\text{Fe}_2\text{C}$	100%

实施例 2

该实施例用于说明本发明的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂及其制备方法。

(1) 称取 1.00g 平均晶粒直径范围在 $17\pm 7\text{nm}$ 的纳米磁铁矿 (Fe_3O_4)

粉(购自 alfa 试剂公司, CAS 号 1317-61-9), 此纳米磁铁矿命名为前驱体 2;

(2) 将上述前驱体 2 放入管式费托合成反应器, 在温度 510℃ 下, 通入气速 15000mL/h/g、压力为 0.2 大气压的 H₂ 流, 反应 1h;

(3) 将反应器内温度降至 80℃, 同时将 H₂ 流切换为摩尔比 H₂/CO=2.8、
5 气速 1000mL/h/g、总压力为 2.5 大气压的(H₂+CO)气流, 前处理反应 25min;

(4) 将反应器内气流切换为摩尔比 H₂/CO=3.0、气速为 15000mL/h/g、总压力为 0.15 大气压的 (H₂+CO) 气流, 同时以 2.5℃/min 的升温速率稳定升温至 270℃, 保持 8h。得到纯相 ε/ε' 碳化铁催化剂, 记为 A2。

10 实施例 3

该实施例用于说明本发明的纯相 ε/ε' 碳化铁催化剂及其制备方法。

(1) 称取 1.00g 平均晶粒直径范围在 19±7nm 的纳米针铁矿 (α-FeO(OH)) 粉 (购自 alfa 试剂公司, CAS 号 20344-49-4), 此纳米针铁矿命名为前驱体 3;

15 (2) 将上述前驱体 3 放入管式费托合成反应器, 在温度 470℃ 下, 通入气速 5000mL/h/g、压力为 1.3 大气压的 H₂ 流, 反应 5h;

(3) 将反应器内温度降至 137℃, 同时将 H₂ 流切换为摩尔比 H₂/CO=2.4、气速 5000mL/h/g、总压力为 0.1 大气压的(H₂+CO)气流, 前处理反应 50min;

(4) 将反应器内气流切换为摩尔比 H₂/CO=2.5、气速为 10000mL/h/g、
20 总压力为 2 大气压的 (H₂+CO) 气流, 同时以 1℃/min 的升温速率, 稳定升温至 240℃, 保持 4h。得到纯相 ε/ε' 碳化铁催化剂, 记为 A3。

实施例 4

按照实施例 1 的方法制备纯相 ε/ε' 碳化铁催化剂, 不同的是, 步骤 (2) 中, H₂ 流的压力为 15 大气压。将得到 ε/ε' 碳化铁催化剂记为 A4。
25

实施例 5

按照实施例 1 的方法制备纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂, 不同的是, 步骤 (2) 中, H_2 流的气速为 500mL/h/g。将得到 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂记为 A5。

5 实施例 6

按照实施例 1 的方法制备纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂, 不同的是, 步骤 (3) 中, (H_2+CO) 流的压力为 7 大气压。将得到 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂记为 A6。

实施例 7

10 按照实施例 1 的方法制备纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂, 不同的是, 步骤 (3) 中, (H_2+CO) 流的气速为 200mL/h/g。将得到 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂记为 A7。

实施例 8

15 按照实施例 1 的方法制备纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂, 不同的是, 步骤 (4) 中, (H_2+CO) 流的压力为 0.09 大气压。将得到 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂记为 A8。

实施例 9

按照实施例 1 的方法制备纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂, 不同的是, 步骤 (4) 中, (H_2+CO) 流的气速为 200mL/h/g。将得到 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂记为 A9。

20

实施例 10

按照实施例 1 的方法制备纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂, 不同的是, 步骤 (4) 中, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将得到 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂记为 A10。

25 对比例 1

按照实施例 1 的方法制备碳化铁催化剂, 不同的是, 不进行步骤 (3),

直接将步骤（2）得到的物料按照步骤（4）处理。将得到碳化铁催化剂记为 D1。

对比例 2

5 按照实施例 1 的方法制备碳化铁催化剂，不同的是，步骤（3）中， H_2 与 CO 的摩尔比为 1.1。将得到碳化铁催化剂记为 D2。

对比例 3

按照实施例 1 的方法制备碳化铁催化剂，不同的是，步骤（4）中， H_2
10 与 CO 的摩尔比为 0.9。将得到碳化铁催化剂记为 D3。

对比例 4

按照实施例 1 的方法制备碳化铁催化剂，不同的是，步骤（3）中的前处理的温度为 $200^{\circ}C$ ，步骤（4）中的碳化物制备的温度为 $290^{\circ}C$ 。将得到
15 碳化铁催化剂记为 D4。

对比例 5

该对比例用于说明现有技术(N. Lohitharn et al. / Journal of Catalysis 255 (2008) 104–113) 制备碳化铁催化剂的方法。

20 （1）按照 100Fe/5Cu/17Si 的摩尔比例，将原料 0.6mol/L 的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $CuN_2O_6 \cdot 3H_2O$ 混合，加入 60mL H_2O 溶解，另取 $Si(OC_2H_5)_4$ ，加入 40mL 丙醇中溶解。将上述得到的两种溶液混合，并加热至 $83 \pm 3^{\circ}C$ ；

（2）预热 2.7mol/L NH_4OH 溶液至 $83 \pm 3^{\circ}C$ ；

（3）将步骤（2）得到的 NH_4OH 溶液连续加入步骤（1）得到的混合
25 溶液中，剧烈搅拌，直至产生沉淀，沉淀终点保持 $pH=8-9$ 。在室温下老化 17 小时，以 1.3-1.5L 去离子水彻底洗涤除去 NH_3 ，至 $pH=7-8$ 。将洗涤后的

沉淀物在 110℃ 下干燥 18-24 小时，并在空气中 300℃ 煅烧 5 小时，并在 2 小时冷却至室温；

(4) 筛分出粒径 <90 μm 的物料，在典型工业催化剂活化条件 H_2/CO 摩尔比 1.0，总气速 5000mL/h/g，260℃ 下，活化 12h，即得碳化铁催化剂，

5 记为 D5。

测试例

(1) 采用穆斯堡尔谱法分别测定产物 A2-A10 和 D1-D5 中的 ϵ' - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}/\epsilon$ - Fe_2C 物相的摩尔含量。结果如表 2 所示。

10 (2) 在反应气摩尔比 $\text{H}_2/\text{CO}=1.5$ 、压力 2.5MPa、温度 240℃、(H_2+CO) 总气速 20000mL/h/g 的条件下，分别将产物催化剂 A1-A10、D1-D5 与反应气 H_2 和 CO 接触进行费托合成反应。监测反应 10h 和 400h 时催化剂的活性和产物选择性。其中，

15 CO_2 选择性%=[出料中 CO_2 摩尔数/(进料中 CO 摩尔数-出料中 CO 摩尔数)] $\times 100\%$;

CO 转化率%=[(进料中 CO 摩尔数-出料中 CO 摩尔数)/进料中 CO 摩尔数] $\times 100\%$;

CH_4 选择性%=[出料中 CH_4 摩尔数/(进料中 CO 摩尔数 $\times \text{CO}$ 转化率%(1- CO_2 选择性%))] $\times 100\%$;

20 有效产物选择性%=100%- CO_2 选择性%- CH_4 选择性%。

结果如表 3 所示。

表 2

催化剂	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
ϵ' - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}/\epsilon$ - Fe_2C 摩尔含量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
催化剂	A9	A10	D1	D2	D3	D4	D5	

ϵ' -Fe _{2.2} C/ ϵ -Fe ₂ C 摩尔含量	100%	100%	58%	67%	70%	74%	18%	
---	------	------	-----	-----	-----	-----	-----	--

由表 2 的结果可以看出, 采用本发明的制备方法能制备出纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁。

表 3

项目	CO 转化速率 mmol/h/g-Fe.		CO ₂ 选择性% ¹		CH ₄ 选择性%		有效产物选择 性% ²	
反应时间 h	10	400	10	400	10	400	10	400
A1	80.8	80.2	3.0	3.5	9.8	9.6	87.2	86.9
A2	72.8	72.5	4.9	4.6	10.7	10.9	84.4	84.5
A3	69.5	70.0	4.5	4.4	10.1	10.4	85.4	85.2
A4	54.3	52.2	6.7	6.5	10.5	10.7	82.8	82.8
A5	51.1	50.8	7.3	7.7	13.2	13.5	79.5	78.8
A6	54.6	54	8	7.8	11.1	11.4	80.9	80.8
A7	49.7	49.4	6.5	6.7	12.4	12.4	81.1	80.9
A8	49.9	50.3	7.1	7.1	12.3	12.7	80.6	80.2
A9	53.6	52	5.3	5.1	11.7	11.3	83	83.6
A10	55.7	54.2	6	6.4	9.1	9.5	84.9	84.1
D1	41.8	37.7	17.6	19.1	15.1	16.7	67.3	64.2
D2	42.7	39.5	21.2	23	14.7	15.7	64.1	61.3
D3	45.4	36.4	24.1	26.1	12.4	15.6	63.5	58.3
D4	40.7	38.5	23.4	25.5	16	19.1	60.6	55.4
D5	35.3	30.6	29.2	34.1	19.1	23.3	51.7	42.6

1: 以上选择性基于 CO 总转化量;

2: 有效产物选择性指除副产物 CO₂ 与 CH₄ 以外的产物选择性。

通过表 3 的结果可以看出, 本发明的方法所制备的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂在工业条件下显示出超低的 CO₂ 选择性, 优选情况下, CO₂ 选择性可以低于 5%; 相对应地, 通过现有技术制备的碳化铁催化剂 D5 在相同工业条

件下的 CO₂ 选择性则高达 29.2%-34.1%。

同时, 本发明的方法所制备的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂的 CH₄ 选择性低于 14% (优选情况下可以达到 11% 以下), 有效产物选择性可达到 78% 以上 (优

选情况下可以达到 84%以上); 而通过现有技术制备的碳化铁催化剂 D5 的 CH_4 选择性较高, 有效产物选择性仅为 51.7%, CO 利用效率低下。

最后, 对比第 10 小时与第 400 小时的实验数据可知, 本发明方法所制备的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂在反应 400h 之后, 不论是 CO 转化速率还是产物选择性均保持稳定, 无明显变化; 而通过现有技术制备的碳化铁催化剂 D5 的各项参数均出现明显下滑, 说明本发明方法所制备的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂稳定性大大优于现有技术中的碳化铁催化剂。

以上详细描述了本发明的优选实施方式, 但是, 本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内, 可以对本发明的技术方案进行多种简单变型, 包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合, 这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容, 均属于本发明的保护范围。

权利要求

1、一种用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂的制备方法，其特征在于，该制备方法包括以下步骤：

5 (1) 将纳米铁粉或能够通过原位还原得到纳米铁粉的纳米粉体铁化合物与 H_2 在温度为 250-510℃ 下进行表面净化处理；

(2) 将步骤 (1) 得到的物料与 H_2 、CO 在温度为 80-180℃ 下进行前处理， H_2 与 CO 的摩尔比为 1.2-2.8: 1；

(3) 将步骤 (2) 得到的物料与 H_2 、CO 在温度为 180-280℃ 下进行碳化物制备， H_2 与 CO 的摩尔比为 1.0-3.0: 1。

10

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述纳米粉体铁化合物为纳米氧化铁粉、纳米磁铁矿粉、纳米针铁矿粉和纳米铁水合氧化物粉中的至少一种。

15

3、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，所述纳米铁粉的平均晶粒直径为 4-30nm，优选为 10-27nm。

20

4、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，步骤 (1) 中，所述表面净化处理的压力为 0.1-15 大气压，优选为 0.2-2.5 大气压，时间为 0.5-8h，优选为 1-7h；

进一步优选地，步骤 (1) 中，所述 H_2 的气速为 500-20000mL/h/g，更优选为 2500-15000mL/h/g。

25

5、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，步骤 (2) 中，所述前处理的压力为 0.05-7 大气压，优选为 0.05-2.5 大气压，时间为 15-90min，优选为 25-75min；

进一步优选地,步骤(2)中,所述 H_2 与 CO 的气速为 200-8000mL/h/g,更优选为 1000-6500mL/h/g。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其中,步骤(3)中,所述
5 碳化物制备的压力为 0.09-10 大气压,优选为 0.15-3 大气压,时间为 0.5-10h,优选为 1.5-8h;

进一步优选地,步骤(3)中,所述 H_2 与 CO 的气速为 200-20000mL/h/g,更优选为 4000-15000mL/h/g。

10 7、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其中,所述制备方法还包括:
将所述前处理后的体系温度以 $0.2-5^{\circ}C/min$ 的升温速率升温至 $180-280^{\circ}C$;
优选地,将所述前处理后的体系温度以 $0.2-2.5^{\circ}C/min$ 的升温速率升温至 $200-270^{\circ}C$ 。

15 8、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其中,所述表面净化处理、前处理和碳化物制备的过程在费托合成反应器中进行。

9、由权利要求 1-8 中任意一项所述的制备方法得到的用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂。

20

10、一种费托合成的方法,包括:在费托合成反应条件下,将合成原料气与催化剂接触,其特征在于,所述催化剂为权利要求 9 所述的用于费托合成反应的纯相 ϵ/ϵ' 碳化铁催化剂;

优选地,所述费托合成在高温高压连续反应器中进行。

25

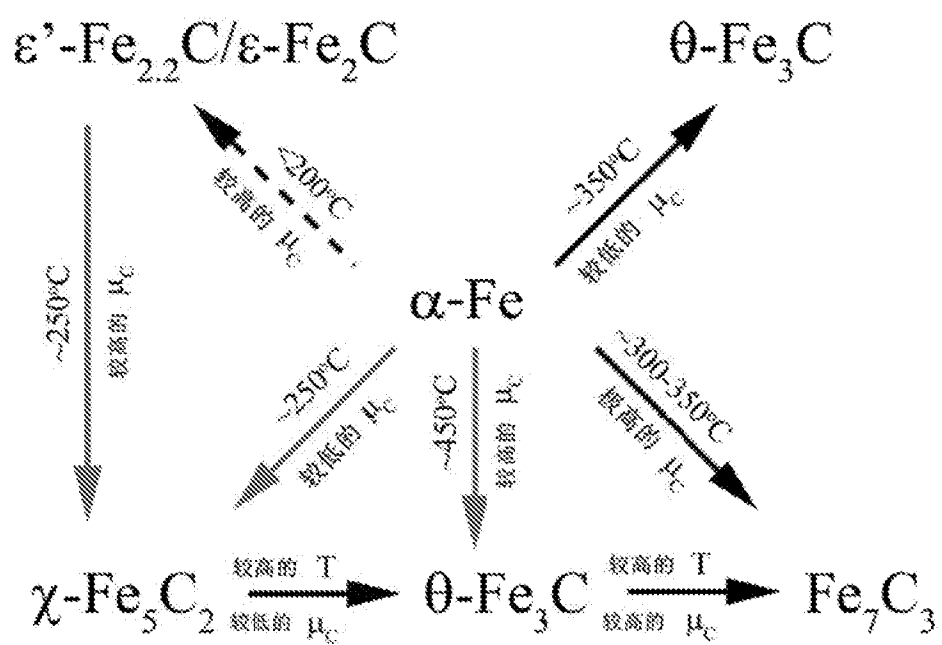


图 1

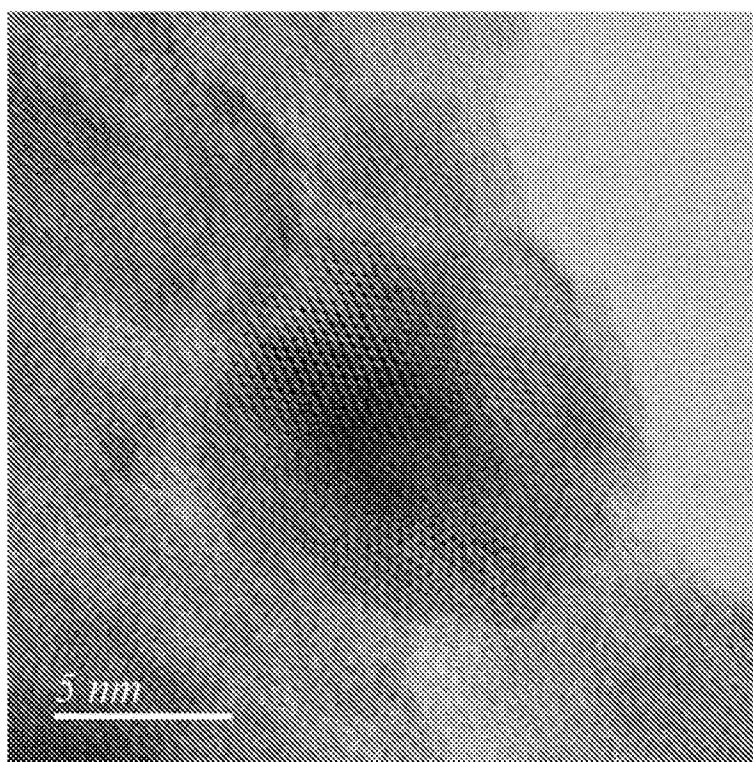


图 2

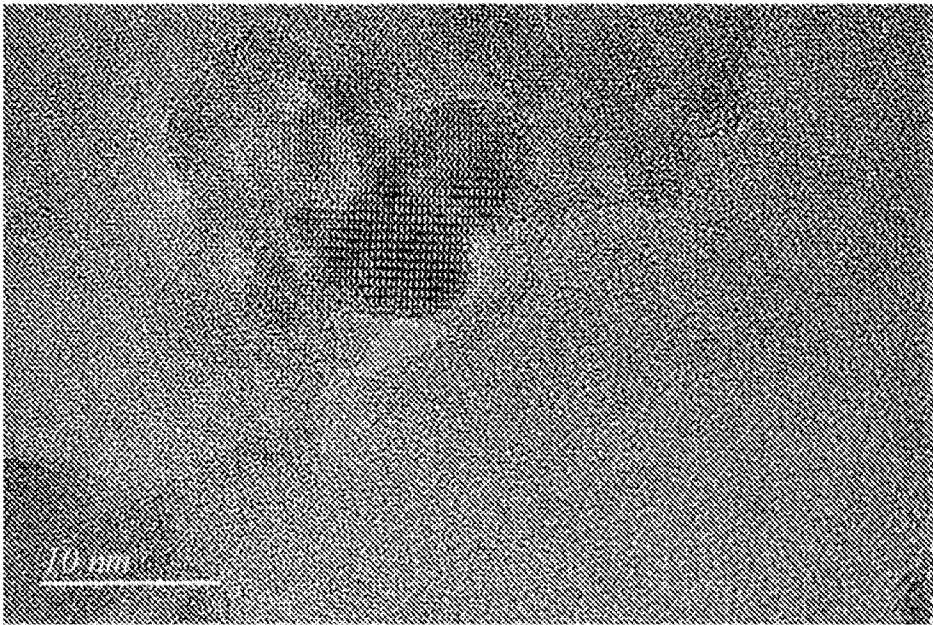


图 3

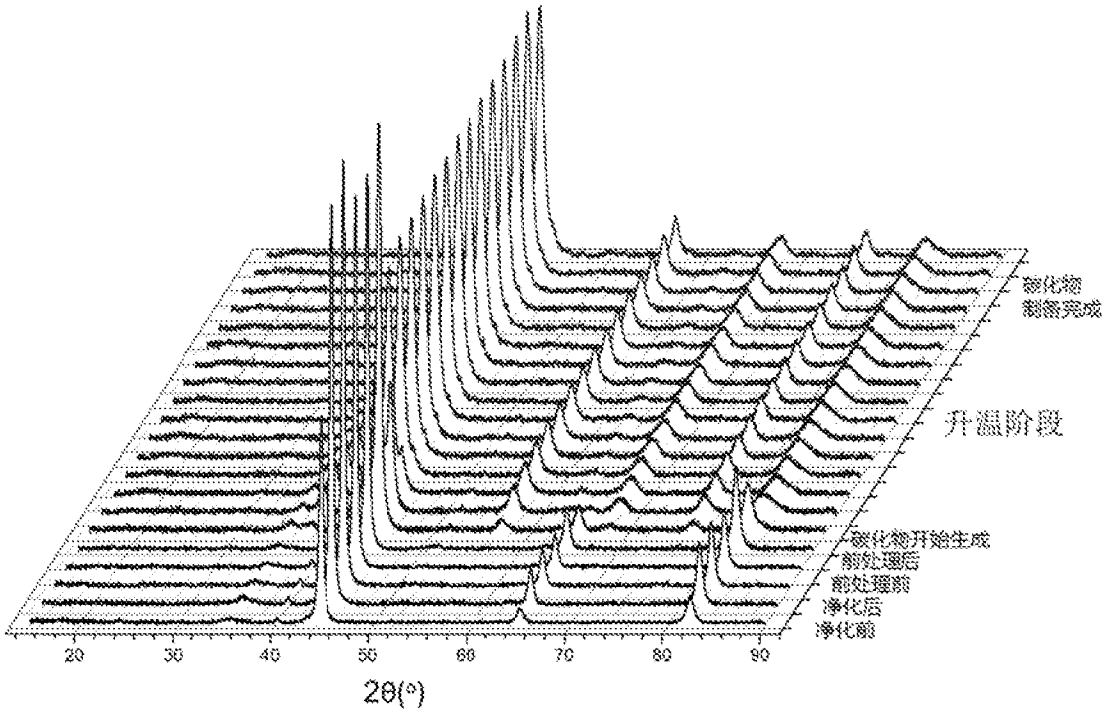


图 4

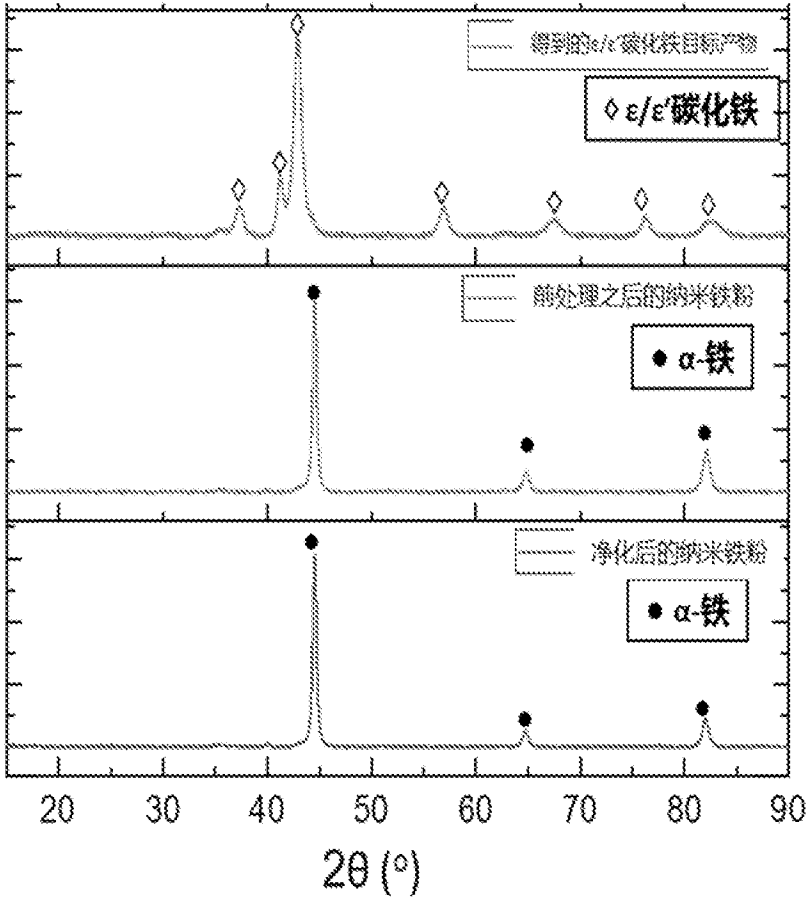


图 5

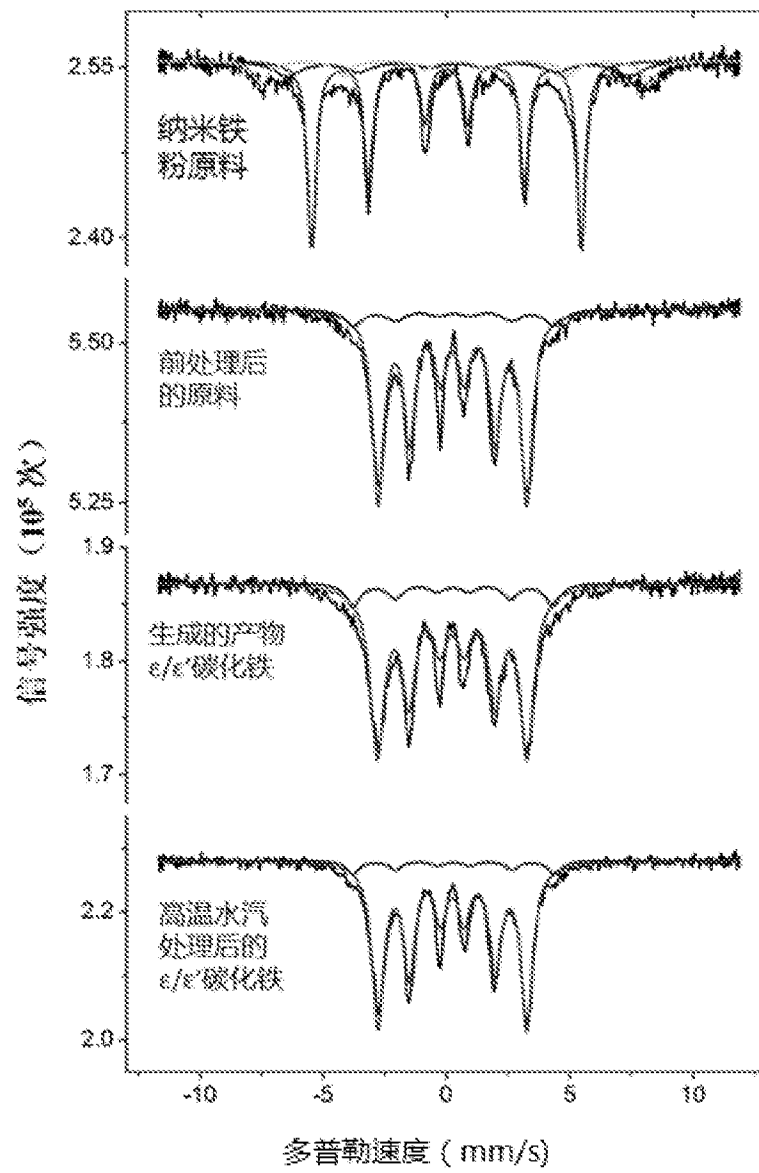


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/092189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/22(2006.01)i; C07C 1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J27/-;C07C1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 合成气, 一氧化碳, 氢气, 费托, ε, ε', 碳化, 炭化, synthesis gas, syngas, CO, carbon monoxide, hydrogen, H₂, Fischer Tropsch, F-T, carbide, carbon+**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105728020 A (HUAQIAO UNIVERSITY) 06 July 2016 (2016-07-06) claims 1-9	1-10
A	CN 107442147 A (SOUTH-CENTRAL UNIVERSITY FOR NATIONALITIES) 08 December 2017 (2017-12-08) entire document	1-10
A	CN 104399501 A (FUDAN UNIVERSITY) 11 March 2015 (2015-03-11) entire document	1-10
A	CN 105195189 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 30 December 2015 (2015-12-30) entire document	1-10
A	WO 2012135089 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD. ET AL.) 04 October 2012 (2012-10-04) entire document	1-10
A	KR 20160104546 A (KOREA ENERGY RESEARCH INST.) 05 September 2016 (2016-09-05) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2018

Date of mailing of the international search report

03 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/092189

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105728020	A	06 July 2016	None			
CN	107442147	A	08 December 2017	None			
CN	104399501	A	11 March 2015	CN	104399501	B	20 April 2016
CN	105195189	A	30 December 2015	CN	105195189	B	29 May 2018
WO	2012135089	A1	04 October 2012	US	8987160	B2	24 March 2015
				EP	2691174	B1	23 November 2016
				JP	5969001	B2	10 August 2016
				US	2012245236	A1	27 September 2012
				JP	2014516765	A	17 July 2014
				EP	2691174	A1	05 February 2014
KR	20160104546	A	05 September 2016	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/092189

A. 主题的分类 B01J 27/22(2006.01)i; C07C 1/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J27/-;C07C1/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 合成气, 一氧化碳, 氢气, 费托, ε , ε' , 碳化, 炭化, synthesis gas, syngas, CO, carbon monoxide, hydrogen, H ₂ , Fischer Tropsch, F-T, carbide, carbon+																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 105728020 A (华侨大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-9</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107442147 A (中南民族大学) 2017年 12月 8日 (2017 - 12 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104399501 A (复旦大学) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105195189 A (江南大学) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012135089 A1 (HONDA MOTOR CO LTD等) 2012年 10月 4日 (2012 - 10 - 04) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20160104546 A (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 2016年 9月 5日 (2016 - 09 - 05) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 105728020 A (华侨大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-9	1-10	A	CN 107442147 A (中南民族大学) 2017年 12月 8日 (2017 - 12 - 08) 全文	1-10	A	CN 104399501 A (复旦大学) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 全文	1-10	A	CN 105195189 A (江南大学) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文	1-10	A	WO 2012135089 A1 (HONDA MOTOR CO LTD等) 2012年 10月 4日 (2012 - 10 - 04) 全文	1-10	A	KR 20160104546 A (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 2016年 9月 5日 (2016 - 09 - 05) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 105728020 A (华侨大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-9	1-10																					
A	CN 107442147 A (中南民族大学) 2017年 12月 8日 (2017 - 12 - 08) 全文	1-10																					
A	CN 104399501 A (复旦大学) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 全文	1-10																					
A	CN 105195189 A (江南大学) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文	1-10																					
A	WO 2012135089 A1 (HONDA MOTOR CO LTD等) 2012年 10月 4日 (2012 - 10 - 04) 全文	1-10																					
A	KR 20160104546 A (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 2016年 9月 5日 (2016 - 09 - 05) 全文	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2018年 11月 28日		国际检索报告邮寄日期 2019年 1月 3日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 杨秀娟 电话号码 86-010-62085013																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/092189

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105728020	A	2016年 7月 6日	无			
CN	107442147	A	2017年 12月 8日	无			
CN	104399501	A	2015年 3月 11日	CN	104399501	B	2016年 4月 20日
CN	105195189	A	2015年 12月 30日	CN	105195189	B	2018年 5月 29日
WO	2012135089	A1	2012年 10月 4日	US	8987160	B2	2015年 3月 24日
				EP	2691174	B1	2016年 11月 23日
				JP	5969001	B2	2016年 8月 10日
				US	2012245236	A1	2012年 9月 27日
				JP	2014516765	A	2014年 7月 17日
				EP	2691174	A1	2014年 2月 5日
KR	20160104546	A	2016年 9月 5日	无			